

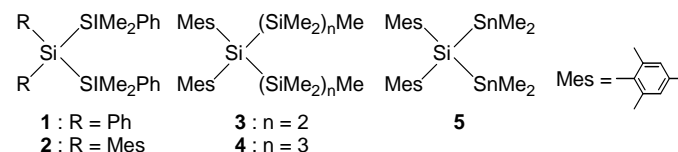
## 修 士 論 文 の 和 文 要 旨

研究科・専攻	大学院 電気通信学研究科 量子・物質工学専攻 博士前期課程		
氏 名	武田 雄介	学籍番号	0733033
論 文 題 目	14 族元素間の結合を有する新規シリレン前駆体の合成と光反応		

## (序)

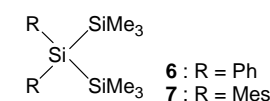
近年、14 族元素化学において低配位活性種に関する研究が活発に行われている。その 1 つであるシリレン ( $R_2Si:$ ) はカルベンのケイ素類縁体であり、様々なケイ素化合物の中間体として重要な役割がある。しかしながら、一般的にシリレンの生成には高温での熱分解や紫外線照射を要するため、その性質の解析や合成反応への応用には不都合である。そこで、穏和な条件下で反応可能な前駆体の開発が望まれる。本研究では、トリシランの光分解によるシリレン生成に注目し、それを改良することにより長波長の光で効率よく反応する化合物を検討した。

今回検討した前駆体は **1**~**5** である。化合物 **1**、**2** はトリシラン両端のフェニル基との  $\sigma$ - $\pi$  共役、**3**、**4** はケイ素骨格の  $\sigma$  共役を利用し、吸収帯が長波長側に伸びることが予想できる。また、**5** の Si-Sn 結合は Si-Si 結合より解離エネルギーが小さいため、比較的容易にシリレンを生成すると考えられる。これら前駆体を合成し、その光反応性について検討を行ったので報告する。



## (実験および結果)

前駆体 **1** と **5** はジハロシランに対するシリルリチウムまたはスタニルリチウムの反応、**2**、**3**、**4** は対応するハロゲン化物の金属リチウムによるウルツ型還元的縮合反応により合成することができた。得られた化合物をそれぞれ参照化合物 **6**、**7** と比較すると、吸収帯が長波長シフトしていることがわかった。(Table 1) この結果に対し、時間依存密度汎関数法によるモデル分子の理論計算でも同様の傾向がみられた。



**1**~**5** をシリレン捕捉剤共存下で低圧水銀灯を用いて光反応を行ったところ、それぞれシリレン捕捉体が得られ、特に、**3**、**4**、**5** は良好な収率でシリレンを生成した。(Scheme 1) また、基質に対して低温マトリックス法によるシリレン観測を行うと、580 nm にシリレンに帰属される吸収帯が現れた。(Figure 1) この吸収帯は室温に昇温すると消失し、かわってジシレンの吸収帯(420 nm)が観測された。さらに、**1**~**5** は **6**、**7** と比べて効率よく分解することが確認され、光反応においてより活性であることがわかった。続いて、高圧水銀灯を用いて長波長の紫外光による光反応を行ったところ、**2**、**3**、**5** はある程度の反応性を示したが、シリレンの収率は低かった。**4** の場合は、反応効率が高く低圧水銀灯を用いた場合よりも高い収率でシリレン捕捉体が得られた。

Scheme 1.

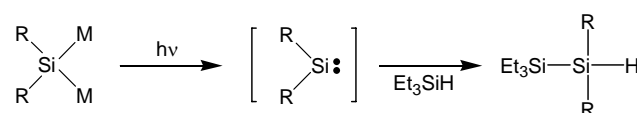
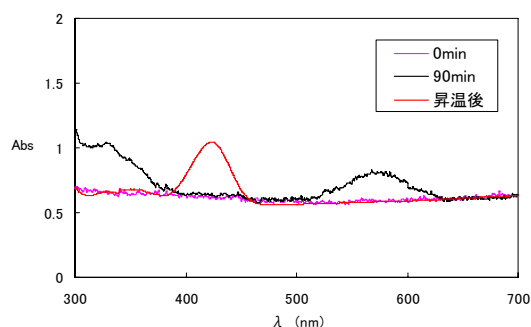


Table 1. 1 ~ 7 の極大吸収波長

基質	$\lambda_{\max}$ (nm)	基質	$\lambda_{\max}$ (nm)	基質	$\lambda_{\max}$ (nm)
<b>1</b>	249	<b>2</b>	252	<b>4</b>	271
<b>6</b>	244	<b>3</b>	254	<b>5</b>	260
				<b>7</b>	248

Figure 1. 基質**3**の低温マトリックス法によるシリレン観測